Dr. Jan Stephan Wojtaszewski.

Über das Ausfällen einiger radioaktiven Stoffe aus wässerigen Lösungen

Über das Ausfällen einiger radioaktiven Stoffe aus wässerigen Lösungen

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Jan Stephan Wojtaszewski

Lic. d. math.-nat. Wiss.

aus Gostynin (Polen).

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

1913

Drogim Rodzicom.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Alb. Gockel an der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Alb. Gockel für seine liebenswürdige Anregung und Leitung dieser Arbeit meinen innigsten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Im Jahre 1900 hat William Crookes[1] durch Fällen von Uran aus Urannitratlösung mittels Ammoniumcarbonat und nachheriges Lösen des Niederschlages im Überschuß des Fällungsmittels einen Rückstand erhalten, der in der Hauptsache von Verunreinigungen herrührte, dabei aber unwägbare Spuren eines aktiven Körpers enthielt, welchen er Uran X nannte. Dieser Körper wies eine kräftige β-Strahlung auf, während das in Lösung gegangene Uransalz, wie sich nach dem Eindampfen zeigte, seine ursprüngliche β-Strahlung verloren hatte.

Der Autor hat des weiteren gezeigt, daß von den zwei Schichten, die sich beim Lösen des krystallwasserenthaltenden Uransalzes in Äther bilden, die eine an Wasser reichere, hauptsächlich Uran X, die an Äther reichere das Uran enthält.

Durch Fällen eines Baryumsalzes mittels Schwefelsäure in Uransalzlösung hat Becquerel[2] einen aktiven Niederschlag abgeschieden, der sich später als mit UX identisch erwies. Nach mehrmaligem Ausfällen erschien das in der Lösung verbliebene Uransalz nur noch sehr wenig aktiv, wenn die Aktivität auf photographischem

[1] Proc. Roy. Soc. **66,** p. 409, 1900.
[2] C. R. **133,** p. 977, 1901.

Wege gemessen wurde. Der mit $BaSO_4$ abgeschiedene Körper sandte nur β- und γ-Strahlen, das ursprüngliche Uransalz dagegen nur α-Strahlen aus. Der β-Strahlen aussendende Stoff hatte nach einem Jahre seine Aktivität vollständig verloren, während das Uransalz, von welchem das UX abgeschieden wurde, nach dieser Zeit seine ursprüngliche Aktivität zurückbekommen hatte.

Derselbe Autor [1] hat das UX von Uran auch durch Ausfällen mit Ruß isoliert. Der Ruß wurde in einer Lösung von Uranchlorid gekocht, und es wurde darauf konstatiert, daß der Ruß durch Aufnahme des UX aktiv geworden war. Unabhängig hat Levin [2] dieselbe Entdeckung gemacht.

Moore und Schlundt [3] haben in anderer Weise UX von Uran getrennt. Beide Forscher haben gezeigt, daß man UX von Uran durch einige organische Lösungsmittel wie Aceton, Methyl- und Äthylacetat, Methyl-Äthyl- und Amylalkohol und Acetessigester trennen kann. In diesen Lösungsmitteln bleibt UX unlöslich, während sich Uransalze darin lösen. Diese Forscher haben bemerkt, daß die Anwesenheit von Eisenhydroxyd der Trennung beider Substanzen förderlich ist.

Dann hat Szillard [4] die Beobachtung der beiden vorhergenannten Autoren benutzt und so das UX von Uran mit Eisenhydroxyd getrennt. Das in einer schwach essigsauren, eisenhaltigen Uranlösung durch Kochen erzeugte Eisenhydroxyd ist sehr reich an UX. Je saurer nun die Lösung ist, desto weniger wird UX von

[1] C. R. **151,** p. 87, 1905.
[2] Phys. Z. S. **7,** S. 692, 1906.
[3] Phil. Mag. (6) **12,** S. 393, 1906.
[4] C. R. **49,** p. 113, 1909.

dem Eisenhydroxyd mitgerissen. Diesem UX aber ist auch weniger Uran als dem aus wenig saurer Lösung abgeschiedenen beigemengt.

Quantitativ hat die Abscheidung des UX mit Kohle Albert Ritzel[1] studiert. Derselbe hat einen Teilungskoeffizienten für die Verteilung des UX zwischen einer Uranlösung und Kohle ermittelt. Er zeigt, daß nach 10 Tagen das Gleichgewicht erreicht wird. Adsorbiertes UX wird durch Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, auch durch Alkalilaugen aufgenommen, dagegen nicht durch Wasser, Salzlösungen und Äther.

Ebenso hat Berry[2] den Teilungskoeffizienten für die Verteilung des UX zwischen Baryumsulfat und Uranlösung bestimmt. Ein Überschuß an Schwefelsäure ist der Aufnahme des UX durch Baryumsulfat günstig.

Endlich hat sich G. Sensel[3] bemüht, UX von Uran auf elektrolytischem Wege und durch Kathodenzerstäubung zu trennen. Er elektrolysierte verschiedene Uransalze unter Anwendung ganz niederer Spannungen und fand, daß sich in dem Niederschlag an der Kathode etwas mehr UX vorfand als der Gleichgewichtsmenge entsprach. Es gelang jedoch nicht, reines UX auf diese Weise herzustellen. Versuche, die beiden Stoffe durch Kathodenzerstäubung voneinander zu trennen, ergaben ein negatives Resultat.

Zur Erklärung der Reaktionen des Mitreißens der radioaktiven Elemente mit den inaktiven Stoffen nimmt Ritzel[4] die gleichzeitige Adsorption und Absorption an.

Szillard[5] aber beweist, daß die Reaktionen des

[1] Z. S. für phys. Chem. **67,** S. 724, 1909.
[2] J. chem. Soc. **97,** 196, 1910.
[3] Z. S. f. phys. Chem. **71,** S. 563, 1910.
[4] l. c.
[5] Le Radium, VII, 366, 1910.

Mitreißens der aktiven Elemente mit inaktiven Stoffen für diese Stoffe spezifisch sind. Den Beweis dafür liefert er folgendermaßen.

1. Die Mitreißreaktionen der radioaktiven Elemente mit den inaktiven Stoffen sind auch Ionenreaktionen. Sind die Teilchen des mitreißenden Stoffes einmal gebildet, so repräsentiert jedes ein Ion, das andere Ion bildet das radioaktive Element.

2. Diese Partikelchen oder Ionen scheinen verschiedene Eigentümlichkeiten zu haben, je nachdem das Element Strahlen aussendet oder nicht.

3. Aus den Eigentümlichkeiten dieser Teilchen und derjenigen seiner Ionen geht hervor, daß ihre Reaktionsbedingungen komplizierter sein müssen als die der Ionen, welche normal elektrolytisch sind.

4. Bis jetzt können alle diese Reaktionen als allgemein betrachtet werden, aber sind einmal die Bedingungen der Reaktionen dargelegt, so können sie auch wohl zur Charakterisierung irgend eines radioaktiven Elementes dienen, wie die Reaktionen in der analytischen Chemie heute zur Bestimmung der gewöhnlichen Elemente dienen.

Mit dieser letzten Theorie befasse ich mich am Schluß dieser Arbeit.

Es wurde untersucht, wie sich einige Substanzen, wie Hydroxyde, Oxyde, Sulfate und Sulfide beim Mitreißen des UX verhalten.

Uran X wurde gewählt, weil die Operationen mit diesem Stoff keine Schwierigkeit verursachen. UX ist das einzige Umwandlungsprodukt seiner Muttersubstanz — des Urans, — d. h. man kennt überhaupt keine andern Stoffe, deren Abstammung von Uran mit Sicherheit nachgewiesen ist.[1] Es unterscheidet sich

[1] Anmerkung bei der Korrektur : UY und U_2 waren bei dem Beginn dieser Arbeit noch unbekannt.

vom letzteren durch seine β- und γ-Strahlen. Die α-Strahlen des Urans können durch ein dünnes Aluminiumblatt leicht absorbiert werden. Die Lebensdauer des UX ist lang genug, um es ohne große Schwierigkeit nachzuweisen und quantitativ zu betimmen (21,5 d). [1]

Apparat und Messungen.

Zu den Messungen der Aktivität meiner Niederschläge habe ich das Blattelektroskop von Elster und Geitel gebraucht. (Fig. 1.)

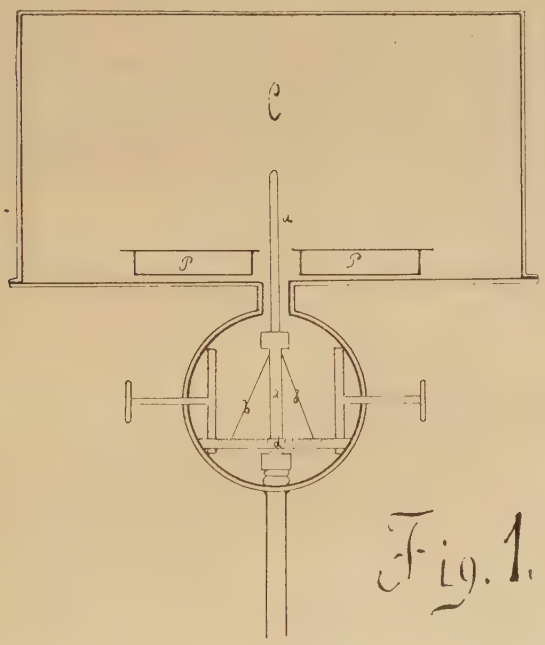

Fig. 1.

Dieses besteht aus einem Gefäß in Form einer runden Schachtel. Darin befindet sich ein durch Bern-

[1] Kolowrat, le Radium **7**, p. 1, 1910.

stein isoliertes metallisches Stäbchen **a** mit zwei beweglichen Aluminiumblättchen **b**. Das Stäbchen geht in die oben befindliche Ionisationskammer **c**. Beim Laden des Stäbchens gehen die Aluminiumblättchen zuerst auseinander. Durch Ionisation der Luft entladet sich das Elektroskop, wobei die Blättchen **b** wieder zusammenfallen und die Skala **d** durchlaufen. Die Substanzen, deren Aktivität gemessen werden soll, werden in einen Kartonteller P.P. gelegt. Zur Absorption der α-Strahlen des Urans habe ich ein Aluminiumblatt von 0,01 cm Dicke gebraucht. Das Blatt absorbiert alle α-Strahlen des Urans und einen Teil der weichen β-Strahlen des UX. Die Aktivität der Substanzen wurde durch die Zeit, welche ein Aluminiumblättchen zum Durchlaufen des Intervalls von Skalenteil 15 bis Skalenteil 10 braucht, gemessen. Die Ablesung der Skala geschah durch ein Fernrohr.

Das Durchlaufen des genannten Intervalles durch das Elektroskopblättchen infolge der natürlichen Ionisation der Luft erforderte 3 Stunden.

Verhältnis der Strahlen, welche die im radioaktiven Gleichgewichte sich befindlichen Uransalze aussenden.

Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Die Intensität der α- und β-Strahlung einer gewogenen Menge von gepulvertem Urankaliumsulfat (Spalte 1) wurde durch die Zeit, die das Elektroskopblättchen zum Durchlaufen des oben angegebenen Intervalles braucht, gemessen (Spalte 2), dann wurden die α- und ein Teil der β-Strahlen durch das absorbierende Blatt entfernt und die Strahlung des Uransalzes wieder gemessen (Spalte 3).

TABELLE I.

1	2	3
2 g	1 Min. 50 Sek.	19 Min. 30 Sek.
1 »	2 » 30 »	35 » 0
0,5 »	4 » 40 »	63 » 0
0,25 »	8 » 40 »	94 » 0
0,13 »	12 » 0 »	110 » 0
0,06 »	18 » 0 »	130 » 0

Mit Hilfe dieser Zahlen konstruierte ich die Kurven I und IV, mit deren Hilfe ich die Zeitdauer der Entladung des Elektroskops für alle andern Mengen von Urankaliumsulfat ermitteln konnte (Fig. 2).

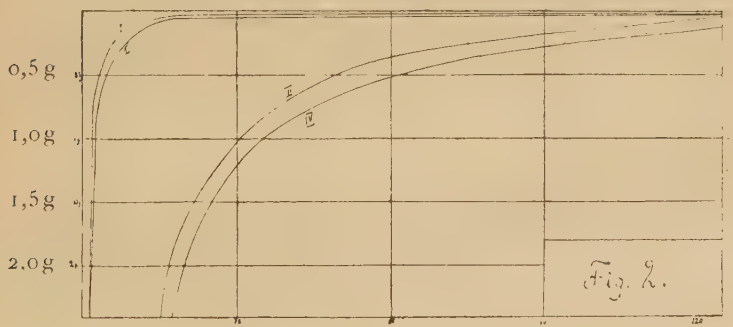

Fig. 2.

Die Richtigkeit meiner Kurven bewies ich durch einen nochmaligen Meßversuch mit 0,2 g Urankaliumsulfat. Die obige Kurve zeigt, daß eine solche Gewichtsmenge der Substanz das Elektroskop durch α- und β-Strahlen in 10 Minuten und durch β-Strahlen allein in fast genau 100 Minuten entladen muß.

Durch Messungen habe ich erhalten :

αβ-Str. 9 Min. 58 Sek. ; β-Str. 102 Min.,

was, mit den aus der Kurve entnommenen Zahlen genügend genau übereinstimmt.

Ich habe noch verschiedene Mengen von Urannitrat ebenso wie vorher das Urankaliumsulfat untersucht (Tab. 2).

TABELLE II.

1	2	3
2 g	1 Min. 25 Sek.	16 Min. 45 Sek.
1,5 »	1 » 33 »	20 » 10 »
1,0 »	1 » 40 »	30 » 30 »
0,5 »	3 » 15 »	48 » 30 »
0,25 »	6 » 0 »	65 » 0 »

Als ich die Zahlen in meine Koordinaten (Fig. 2) eingetragen hatte, entstanden die Kurven II und III. Das Urannitratsalz ist auf gleiches Gewicht bezogen wegen des größeren Urangehaltes aktiver als das Urankaliumsulfat, aber auch das Verhältnis zwischen beiden Strahlenarten der ersteren Kurven ist dem der letzteren nicht gleich. Die Zahlen der Tabellen zeigen, daß bei größeren Substanzmengen ein beträchtlicher Teil der α-Strahlen in der strahlenden Substanz selbst absorbiert wird.

EXPERIMENTELLER TEIL.

. . .

ERSTER ABSCHNITT.

Mitreißen des Uran X mit Hydroxyden und Oxyden.

1. Trennung des Uran X von Uran mittels Eisenhydroxyd.

Szillard gibt folgende Methode zur Trennung des UX von Uran mit Eisenhydroxyd [1] an.

Man löst Uranylacetat in heißem Wasser (50 g in 1 Liter) und bringt in die Lösung ein Gemisch von Eisenacetat, Ammoniumacetat und Essigsäure. (Statt Uranylacetat kann man auch Uranylnitrat nehmen, dann aber braucht man zur Fällung mehr Eisenhydroxyd, und es ist zweckmäßig, ein wenig Ammoniumcarbonat der Lösung zuzugeben.) Man erwärmt die Lösung und läßt sie während einiger Minuten im Sieden. Dann filtriert man den Niederschlag sofort aus der noch heißen Lösung ab und wäscht ihn zunächst gut mit heißem Wasser und nachher mit Ammoniumcarbonat.

Ich habe eine Trennung nach dieser Methode ausgeführt und zwar in folgender Weise: 1 g Urannitrat wurde in 200 ccm Wasser gelöst und 1 ccm Ammoniumacetat (1 : 10) zugegeben. Durch Erwärmen entstand

[1] C. R. **149,** p. 113, 1909.

nun ein Niederschlag in der Flüssigkeit, welche ich 5 Minuten im Sieden ließ. Darauf habe ich die Lösung im Wasserbade zum Absetzen stehen gelassen und sie heiß, filtriert. Der Niederschlag wurde ebenso wie alle folgenden mit heißem Wasser und mit Ammoniumcarbonat gut gewaschen, getrocknet und seine Aktivität unter dem Elektroskop gemessen.

Diesen Versuch habe ich dreimal wiederholt. Die Zeit des Fallens der Elektroskopblättchen betrug :

1. αβ-Str. 14. Min. 15 Sek. ; β-Str. 35 Min. 30 Sek.
2. » 14 » 40 » ; » 36 » 0 »
3. » 14 » 10 » ; » 36 » 30 »

Daraus kann man schließen, daß die Versuchsfehler nicht größer als 4 % sein können.

Aus dem Filtrat der ersten Trennung habe ich noch einmal das UX mit Eisenhydroxyd auf dieselbe Weise auszufällen versucht. Die Zeiten, welche das Aluminiumblatt zum Durchlaufen des obigen Intervalles brauchte, waren jetzt :

αβ-Str. 75 Min. ; β-Str. 165 Min.

Also an radioaktiven Substanzen ist jetzt fast nichts mit dem Eisenhydroxyd ausgefallen. Daraus kann man schließen, daß das erste Mal alles UX durch Eisenhydroxyd mitgerissen wurde.

Mitreißen des UX durch außerhalb der Lösung bereitetes Eisenhydroxyd. Das aus 10 ccm Eisenalaun (1 : 10) gefällte Eisenhydroxyd wurde einer Urannitratlösung (2 g in 200 ccm Wasser) hinzugefügt und 15 Min. gekocht. Es wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und die Aktivität des erhaltenen Stoffes unter dem Elektroskop gemessen.

β-Str. 12 Min. 50 Sek. ; αβ-Str. 4 Min. 26 Sek.

Die β-Strahlung dieser Substanz ist stärker als die von 2 g Urannitrat ausgehende; daraus muß man schließen, daß die β-Strahlen auch im Salz selbst absorbiert werden und im Niederschlag mit Hydroxyd mehr zum Vorschein treten. Diese Entladungsgeschwindigkeit der β-Strahlen zeigt, daß das Eisenhydroxyd das UX ebensogut mitreißt, wenn es außerhalb der Lösung dargestellt wurde, wie wenn es in der Uransalzlösung selbst durch Fällung gebildet wurde.

2. Mitreißen des UX mit Eisenoxyd.

Das Oxyd wurde durch Glühen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd hergestellt und zum Mitreißen des UX verwendet. 0,3 g von diesem Oxyd wurde einer Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt und 30 Minuten gekocht. Es wurde abfiltriert, wie oben bei Eisenhydroxyd behandelt und gemessen.

I. β-Str. 13 Min. 15 Sek.; αβ-Str. 6 Min.

Hier ist wieder die Aktivität der β-Strahlen größer als die der β-Strahlen des Salzes, aus welchem das UX aufgenommen wurde. Die α-Strahlen sind stark vermindert. Also hat eine starke Konzentration der β-Strahlen stattgefunden.

Mit der Zeit verminderte sich die Aktivität des Präparates, und nach 21 Tagen zeigte das Elektroskop

II. β-Str. 27 Min. 15 Sek.; αβ-Str. 10 Min. 4 Sek.

Die Aktivität in letzterem Falle (II) betrug die Hälfte der ursprünglichen (I). Weil UX eine Halbwertsperiode von 21,5 Tagen hat, kann man daraus schließen, daß die hier mitgerissene Substanz UX ist.

3. Einfluß der Temperatur auf das Mitreißen.

Um festzustellen, ob vielleicht die Temperatur auf das Mitreißen der aktiven Körper Einfluß hat, habe ich die Versuche mit Eisenoxyd bei verschiedenen Temperaturen wiederholt. Das Eisenoxyd reißt das UX gut mit und ist gegen so wenig sauer reagierende Flüssigkeit wie Urannitratlösung beständig.

Einer Urannitratlösung (2 : 200) wurden 0,3 g Eisenoxyd hinzugefügt und 30 Minuten lang bei der unten angegebenen Temperatur auf die Lösung einwirken gelassen. Darauf wurde abfiltriert, der Filterinhalt mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und seine Aktivität unter dem Elektroskope gemessen. Jeder Versuch wurde dreimal wiederholt.

A. *Bei 20° Flüssigkeit mit dem Glasstab gerührt :*

1.	β-Str.	17	Min.	0	Sek. ;	αβ-Str.	7	Min.	50	Sek.
2.	»	17	»	0	»	»	7	»	30	»
3.	»	15	»	0	»	»	6	»	40	»

B. *Bei 60° auf dem Wasserbade mit dem Glasstab gerührt :*

1.	β-Str.	15	Min.	20	Sek. ;	αβ-Str.	6	Min.	25	Sek.
2.	»	16	»	45	»	»	7	»	0	»
3.	»	17	»	20	»	»	7	»	55	»

C. *Bei 100° Flüssigkeit durch Sieden vermischt :*

1.	β-Str.	13	Min.	30	Sek. ;	αβ-Str.	5	Min.	55	Sek.
2.	»	13	»	15	»	»	6	»	0	»
3.	»	13	»	20	»	»	6	»	0	»

In den beiden ersten Fällen sind die Zahlen, die sich bei den einzelnen Versuchen bei gleicher Tempe-

ratur ergaben, voneinander verschieden; im letzteren Falle können sie als identisch betrachtet werden. Die Mittelwerte der Aktivität der Niederschläge bei verschiedener Temperatur sind folgende:

bei	20°	β-Str.	16	Min.	30	Sek. ;	αβ-Str.	7	Min.	20 Sek.
»	60°	»	16	»	0	»	»	7	»	30 »
»	100°	»	13	»	20	»	»	6	»	0 »

Die Mittelwerte der bei 20° und 60° erhaltenen Zahlen sind unter sich annähernd gleich; zwischen diesen und den letzteren ist ein großer Unterschied. Daraus folgt, daß die Temperatur, bei welcher das Mitreißen stattfindet, als solche keinen oder nur einen sehr geringen Einfluß hat. Die Art des Rührens hat aber auf das Mitreißen einen Einfluß, weil, je besser das Eisenoxyd mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, desto mehr Gelegenheit es natürlich hat, gelösten Stoff zu adsorbieren. Am besten mischt sich die Flüssigkeit beim Sieden, weil dann die mitreißenden Teilchen sich in regelmäßiger Bewegung befinden. Bei dem Rühren mit dem Glasstabe, wie ich dies bei den zwei ersten Experimenten tat, kann man die Bewegung der mitreißenden Teilchen nicht so regelmäßig und so intensiv erzeugen. Darum geschieht das Mitreißen nicht mit solchem Erfolge wie im letzteren Falle.

4. Mitreißen des UX mit Eisenhydroxydul.

Der gewöhnlichen Menge Urannitratlösung (2 : 200) wurde 0,2 g Eisenvitriol hinzugefügt und, um die Oxydation zu verhindern, durch 4 ccm Kalilauge (1 : 10) ein Niederschlag kalt gefällt. Der Niederschlag wurde einige Minuten lang in der Flüssigkeit gerührt, dann

abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und seine Aktivität unter dem Elektroskop gemessen.

β-Str. 21 Min. 33 Sek. ; αβ-Str. 1 Min. 33 Sek.

Weil dieselbe Menge Kalilauge aus derselben Uranitratlösung ohne Beisein von Eisen einen Niederschlag fällt, welcher unter dem Elektroskop zeigt :

β-Str. 33 Min. 30 Sek. ; αβ-Str. 1 Min. 45 Sek.,

so kann man aus diesem Versuch schließen, daß Ferrohydroxyd der Abscheidung des UX förderlich ist. Wenn ich anstatt des Eisenvitriols Eisenalaun (0,2 g) in der Uranlösung fällte, so zeigte der Niederschlag unter dem Elektroskop :

β-Str. 13 Min. 55 Sek. ; αβ-Str. 3 Min. 50 Sek.

Beim Vergleichen dieses Resultats mit dem des Ausfallens durch Ferrohydroxyd zeigt sich, daß letzteres weniger UX mitreißt als Ferrihydroxyd. Dabei ist mit dem Oxydul mehr Uran mitgefallen. Der Unterschied könnte in Wirklichkeit noch größer sein als das Experiment zeigt. Das Ferrohydroxyd oxydiert sich sehr schnell an der Luft, also war in der Flüssigkeit immer Ferrihydroxyd vorhanden. Die Anwesenheit einer auch nur kleinen Menge einer so gut mitreißenden Substanz wie Ferrihydroxyd kann daher die mit Ferrohydroxyd gewonnenen Zahlen beträchtlich zu hoch erscheinen lassen.

5. Mitreißen des UX mit Aluminiumhydroxyd.

A. Weil Aluminiumsalze und unter ihnen das Acetat die Eigenschaft haben, durch Kochen in verdünnter wässeriger Lösung in Hydroxyd überzugehen, wollte ich die von Szillard angewandte Methode des Mitreißens des UX mit Eisenhydroxyd auf Aluminium anwenden.

Einer Urannitratlösung (2 : 200) wurde 1 ccm Ammoniumcarbonatlösung (1 : 10) hinzugefügt und ein Gemisch von 1 ccm Aluminiumacetat (1 : 10), einigen Tropfen Essigsäure und 5 ccm Ammoniumacetat (1 : 10) beigegeben. Dann wurde die Lösung erhitzt und 15 Minuten im Kochen erhalten. Den gebildeten Niederschlag ließ ich im Wasserbade sich absetzen, darauf wurde abfiltriert, mit Ammoniumcarbonat und dann mit heißem Wasser gut gewaschen, getrocknet und die Aktivität des Niederschlages unter dem Elektroskop gemessen.

β-Str. 15 Min. 15 Sek. ; αβ-Str. 5 Min. 33 Sek.

Eine starke Konzentration der β-Strahlen zeigt, daß UX mit Aluminiumhydroxyd mitgerissen wird. In Bezug auf Quantität ist das auch ein gutes Resultat, weil die β-Strahlen dieses Präparats noch größere Aktivität zeigen als die β-Strahlen von 2 g Urannitrat (vergl. Fig. 2).

Nach 21 Tagen zeigte das Elektroskop :

β-Str. 30 Min. ; αβ-Str. 10 Min. 20 Sek.

Also war die Aktivität auf die Hälfte reduziert, woraus ersichtlich ist, daß der mitgerissene Stoff UX ist. Ebenso wie Eisenhydroxyd reißt Aluminiumhydroxyd UX mit.

B. Die Menge Aluminiumhydroxyd, welche nötig ist, um alles UX aus 2 g Urannitrat mitzureißen. — Um zu erfahren, wieviel Aluminiumhydroxyd nötig ist, um alles UX aus 2 g Urannitrat mitzureißen, habe ich auf dieselbe Weise wie vorher das Aluminiumhydroxyd in einer Urannitratlösung gefällt. 2 g Urannitrat in 200 ccm Wasser gelöst sind mit 5 ccm Ammoniumcarbonat neutralisiert worden. Als Fällungsmittel wurde ein Gemisch, bestehend aus wechselnden Mengen von Aluminium-

acetat, 0,25 ccm Essigsäure und 5 ccm Ammoniumacetat gebraucht.

Aluminiumacetat	β-Str.	αβ-Str.
0,25 ccm.	18 Min. 15 Sek.	7 Min. 45 Sek.
0,50 »	17 » 0	7 » 0
1,0 »	15 » 20 »	6 » 0
2,0 »	16 » 0	6 » 40
3,0 »	16 » 10 »	6 » 45

Es genügen also schon sehr geringe Mengen Aluminiumhydroxyd (1 ccm Aluminiumacetat enthält ungefähr 0,03 g Aluminiumhydroxyd), um fast alles UX aus 2 g Urannitrat mitzureißen.

C. Mitreißen des UX durch außerhalb der Lösung hergestelltes Aluminiumhydroxyd. — Aus 0,5 g Alaun wurde das Aluminiumhydroxyd durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag einer Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt und dann gekocht. Das Aluminiumhydroxyd bedeckte sich mit einem gelben Niederschlag (Uran) und löste sich teilweise in der Uranlösung auf. Nach 15 Minuten langem Kochen wurde der Rückstand abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter das Elektroskop gebracht.

β-Str. 28 Min.; αβ-Str. 2 Min. 15 Sek.

Weil ein größerer Teil des Hydroxyds beim Kochen sich löste, wurde zum Mitreißen noch Aluminiumhydroxyd, nämlich 1 g Alaun angewandt. Die Aktivität des Rückstandes war:

β-Str. 20 Min.; αβ-Str. 1 Min. 15 Sek.

Es reißt also auch Aluminiumhydroxyd ebenso wie Eisenhydroxyd, wenn es außerhalb der Lösung hergestellt und der Uranlösung zugesetzt wird, UX mit sich, jedoch nicht vollständig. Wie sich aus dem Vergleich der oben erhaltenen Zahlen mit der Kurve (Fig. 2) ergibt, wurden nur 75 % des in der Lösung vorhandenen UX ausgefällt.

6. Mitreißen des UX mit Aluminiumoxyd.

Das Aluminiumoxyd habe ich durch Glühen des aus Alaun mit Ammoniak gefällten Hydroxyds hergestellt. 0.3 g gut pulverisierten Oxyds wurden einer Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt und 15 Minuten gekocht. Der Niederschlag wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 48 Min. ; αβ-Str. 19 Min.

Wurde jedoch die Lösung 30 Minuten lang gekocht, so ergab der Niederschlag folgende Aktivität :

β-Str. 15 Min. 25 Sek. ; αβ-Str. 6 Min. 25 Sek. (A)

Also reißt das Aluminiumoxyd das UX nicht momentan mit, sondern die Menge des mitgerissenen UX hängt von der Wirkungsdauer des mitreißenden Oxyds ab. Der letzte Niederschlag zeigte nach 22 Tagen folgende Aktivität :

β-Str. 29 Min. 30 Sek. ; αβ-Str. 10 Min. 40 Sek. (B)

Aus dem Vergleich der Zahlen miteinander (A u. B) ergibt sich, daß nach dieser Zeit der Niederschlag seine Aktivität bis zur Hälfte reduziert hat ; die mitgerissene Substanz ist also UX. Wie das Verhältnis der Intensität der β-Str. zu dem der α-Str. zeigt, ist das durch

Aluminiumoxyd mitgerissene UX sehr rein. Das Verhältnis ist besser als bei dem Aluminiumhydroxyd und dem bei Eisenoxyd sehr ähnlich.

7. Mitreißen des UX mit Chromhydroxyd.

Nach seinen chemischen Eigenschaften gehört Chrom zu derselben Gruppe wie Eisen und Aluminium. Alkaliacetate erzeugen aber in reiner Chromisalzlösung weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung. Ich konnte durch Kochen des Chromsalzes mit Ammoniumacetat keinen Chromihydroxydniederschlag erzeugen. Um doch das Mitreißen des UX mit Chromhydroxyd zu untersuchen, verfuhr ich auf folgende Weise.

A. Mitreißen bei der Fällung. Zu einer Urannitratlösung (2 : 200) wurden 2 ccm Chromalaun (1 : 10) hinzugefügt, dann in der heißen Lösung durch 4 ccm Kalilauge ein Niederschlag erzeugt und einige Minuten gekocht. Der Niederschlag wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 13 Min. 15 Sek.; αβ-Str. 2 Min. 30 Sek.

Wenn aus derselben Lösung ohne Zusatz von Chrom ein Niederschlag durch dieselbe Menge Kalilauge gefällt wurde, betrug die Aktivität dieses Niederschlages

β-Str. 33 Min. 15 Sek.; αβ-Str. 1 Min. 45 Sek.

Der Zusatz von Chromhydroxyd bewirkt, daß das bei bloßer Anwendung von KOH nur unvollständig gefällte UX vollständig ausfällt.

B. Mitreißen durch Kochen des außerhalb der Lösung hergestellten Hydroxyds. — Von 0.4 g Chromalaun wurde durch Ammoniak ein Hydroxyd abgeschieden, einer

Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt und 10 Minuten gekocht. Es wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und die Aktivität gemessen :

β-Str. 14 Min. 15 Sek. ; αβ-Str. 5 Min.

Eine starke Konzentration der β-Strahlen zeigt die Aufnahme von UX durch Chromhydroxyd. Die Quantität des UX entspricht der des UX von 2 g Urannitrat. Also hat hier das Chromhydroxyd alles UX mitgerissen. Demnach wirkt es hier so wie Eisen- und besser als Aluminiumhydroxyd. Daß der mitgerissene Stoff UX war, ergibt sich daraus, daß das Präparat nach 22 Tagen seine Aktivität bis zur Hälfte verloren hatte. Das Elektroskop zeigte dann :

β-Str. 28 Min. ; αβ-Str. 9 Min. 10 Sek.

8. Mitreißen des UX mit Chromoxyd.

0,3 g Chromoxyd, welches durch Glühen des Hydroxyds erhalten war, wurde in einer Urannitratlösung (2 : 200) während 30 Minuten im Sieden erhalten. Der wie früher behandelte Niederschlag wurde auf seine Aktivität untersucht.

β-Str. 13 Min. 32 Sek. ; αβ-Str. 5 Min. 34 Sek.

Daraus sehen wir, daß Chromoxyd, wie Eisen- und Aluminiumoxyde, UX mitreißt. Die Abfallsgeschwindigkeit der Aktivität des Präparats zeigt, daß die mitgerissene Substanz in Wirklichkeit UX ist. Nach 22 Tagen betrug nämlich die Aktivität des Präparats :

β-Str. 27 Min. 45 Sek. ; αβ-Str. 10 Min.

9. Mitreißen des UX mit Nickelhydroxydul.

A. Mitreißen bei Fällung des Hydroxyduls. — Wie vorher bei Chrom wurde hier Nickelhydroxydul in der

Uranlösung abgeschieden. Zur gewöhnlichen Menge der Urannitratlösung wurden 0,2 g Nickelsulfat hinzugefügt und heiß durch 4 ccm Kalilauge abgeschieden. Der gebildete Niederschlag wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 34 Min. 30 Sek.; αβ-Str. 1 Min. 20 Sek.

Da dieselbe Menge Kalilauge aus derselben Urannitratlösung einen Niederschlag fällt, dessen Aktivität unter dem Elektroskop zeigt:

β-Str. 33 Min. 30 Sek.; αβ-Str. 1 Min. 45 Sek.

ergibt sich, daß Nickelhydroxydul nicht mehr UX mitreißt als Uran selbst.

B. Mitreißen durch Kochen des Hydroxyduls. — Aus 0,5 g Nickelsulfat wurde mit Kalilauge Hydroxydul gefällt, dann einer Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt und während 10 Minuten gekocht. Da der ganze Niederschlag in Lösung ging, wurde noch das aus 0,5 g Nickelsulfat gefällte Hydroxyd der Lösung hinzugefügt und weiter gekocht. Ein Teil dieses Niederschlages löste sich wieder. Der Rückstand wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 24 Min. 33 Sek.; αβ-Str. 1 Min. 18 Sek.

Im Gegensatz zu den Hydroxyden des Eisens und Chroms verhält sich hier das Nickelhydroxydul wie das Aluminiumhydroxyd. Wir können nur eine geringe Konzentration der β-Strahlen konstatieren, was daraus hervorgeht, daß die β-Strahlung nach 22 Tagen ein wenig von ihrer Aktivität verloren hatte, während die α-Strahlen unverändert geblieben sind

(β-Str. 29 Min.; αβ-Str. 1 Min. 20 Sek.)

Also befindet sich in diesem Präparat das Uran und UX fast im radioaktiven Gleichgewichte.

10. Mitreißen des UX mit Nickeloxydul.

0,3 g aus geglühtem Nickelhydroxydul hergestelltes Oxydul wurde der gewöhnlichen Portion Uranylnitratlösung hinzugefügt und während 30 Minuten im Sieden erhalten.

Gemessen :

β-Str. 30 Min. ; αβ-Str. 12 Min. 10 Sek.

Die β-Strahlung ist schwächer als bei dem vorhergehenden Versuche (S. 26), aber es hat eine starke Konzentration der Substanz stattgefunden. Also trennt das Nickeloxydul im Gegensatz zu Hydroxydul das UX vom Uran. Jedoch ist sein Mitreißvermögen nicht so groß wie das der Oxyde und Hydroxyde des Eisens und Chroms. Ein Vergleich des absorbierten UX mit dem in 2 g Uransalz enthaltenen (siehe Fig. 2) ergibt, daß nur die Hälfte von dem in der Lösung befindlichen UX mitgerissen ist, während dieselbe Gewichtsmenge Eisen-, Aluminium- und Chromoxyd alles in der Lösung vorhandene UX entfernt.

11. Mitreißen des UX mit den Kobalthydroxyden.

A. *Mitreißen mit Kobalthydroxydul durch Fällung.* — Einer Lösung von 2 g Urannitrat in 200 ccm Wasser habe ich 0,2 g Kobaltsulfat zugegeben, heiß mit 4 ccm Kalilauge (1 : 10) abgeschieden und 10 Minuten gekocht. Der Rückstand wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 27 Min. 30 Sek. ; αβ-Str. 1 Min. 48 Sek.

Der aus derselben Uranlösung mit derselben Menge Kalilauge abgeschiedene Niederschlag zeigte dagegen unter dem Elektroskop

β-Str. 33 Min. 30 Sek.; αβ-Str. 1 Min. 40 Sek.

Aus der relativ starken Intensität der β-Strahlung folgt, daß das Kobalthydroxydul der Abscheidung des UX, wenn auch in geringem Maße, günstig ist. Bei den gleichen Experimenten mit Eisen und Chrom war der Unterschied indessen größer. Kobaltoxydroxyd verhält sich in diesem Falle wie Aluminiumhydroxyd.

B. Mitreißen durch Kochen des Kobalthydroxyduls. — Das aus 19 g Kobaltsulfat mit Kalilauge ausgefällte Hydroxydul wurde der gewöhnlichen Portion Urannitratlösung hinzugefügt und 10 Minuten gekocht. Das Hydroxydul löste sich teilweise in der Uranlösung auf. Der Rückstand wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 19 Min.; αβ-Str. 1 Min.

Die Aktivität des Niederschlages blieb konstant, also im Niederschlag ist radioaktives Gleichgewicht vorhanden, wie das bis zu einem gewissen Grade bei den aus Nickel-Aluminium-, aber nicht bei den Nickel-, Chrom- und Eisenniederschlägen der Fall war.

C. Mitreißen durch Kochen des Kobalthydroxyds. — Aus 1 g Kobaltsulfat wurde ein Hydroxyd mit Kalilauge abgeschieden und der gebildete Körper mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Das so dargestellte Kobalthydroxyd habe ich dem gewöhnlichen Volumen Urannitratlösung hinzugefügt und 10 Minuten gekocht. Der Rückstand wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 13 Min. 5 Sek.; αβ-Str. 3 Min.

Im Gegensatz zum obigen Versuch hat hier eine Konzentration der β-Strahlen stattgefunden. Die β-Strahlung entspricht der von 2 g Uransalz. Also reißt Kobaltihydroxyd, wie Eisen- und Chromoxyd, das Uran X vollständig mit.

12. Mitreißen des UX mit Kobaltoxyd.

0,39 g durch mäßiges Glühen des Hydroxyds dargestelltes Kobaltoxyd wurden einer Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt und 30 Minuten gekocht. Der Rückstand wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 14 Min. 33 Sek. ; αβ-Str. 6 Min. 20 Sek.

Wie das Verhältnis der β- zu den α-Strahlen zeigt, reißt das Kobaltioxyd das UX mit und trennt es gut von dem Uran ; die Intensität der β-Strahlung zeigt, daß auch Kobaltoxyd alles UX von 2 g Urannitrat aufgenommen hat.

13. Mitreißen des UX mit Wismuthydroxyd.

A. Mitreißen durch Fällen des Hydroxyds. — 0,2 g Wismutnitrat (eine Lösung in verdünnter Salpetersäure) habe ich einer Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt und gekocht. Der wie vorher behandelte und untersuchte Niederschlag zeigte die Aktivität :

β-Str. 125 Min. ; αβ-Str. 70 Min.

Hier ist also nur eine sehr geringe Menge von radioaktiven Stoffen mitgerissen worden. Da die Uranlösung sauer reagierte und die Wismutnitratlösung freie Salpetersäure enthielt, habe ich das Experiment wiederholt und gleichzeitig mit der Wismutlösung die zur Neutralisierung derselben nötige Menge Kalilauge der

Uranlösung zugegeben und vermischt. Der Niederschlag wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 16 Min. 50 Sek. ; αβ-Str. 5 Min. 15 Sek.

Die starke Konzentration der β-Strahlen und der Abfall der Aktivität des Präparats auf die Hälfte nach 22 Tagen

β-Str. 29 Min. 50 Sek. ; αβ-Str. 8 Min. 35 Sek.

zeigt, daß die mitgerissene Substanz UX war. Die mitgerissene Menge des UX entspricht dem in 2 g Uransalz enthaltenen, also reißt das Wismutnitrat das UX vollständig mit und trennt es gut von Uran.

B. Mitreißen durch Kochen des Hydroxydes. — Das aus 1 g Wismutnitrat hergestellte Hydroxyd wurde der Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt und 10 Minuten gekocht. Es wurde abfiltriert, der Filterinhalt wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 20 Min. 20 Sek. ; αβ-Str. 7 Min. 40 Sek.

Eine starke Konzentration der β-Strahlen zeigt, daß ebenso wie das innerhalb der Uranlösung gefällte, so auch das außerhalb der Lösung dargestellte und darin gekochte Wismuthydroxyd das UX mitreißt und es gut von Uran trennt.

14. Mitreißen des UX mit Wismutoxyd.

0,3 g geglühtes Wismutoxyd wurden in einer Urannitratlösung (2 : 200) 30 Minuten gekocht und dann abfiltriert. Der wie oben behandelte Filterinhalt ergab :

β-Str. 25 Min. 30 Sek. ; αβ-Str. 11 Min.

Wie die β-Strahlung zeigt, ist nur soviel UX mitgerissen worden als 1,2 g Urannitrat entspricht. Aber

das Verhältnis der β- zu den α-Strahlen zeigt, daß das Wismutoxyd das UX rein mitreißt. Dieselben Gewichtsmengen des Eisen-, Aluminium-, Chrom- und Kobaltioxyds reißen mehr UX mit, ohne sich jedoch in ihrem Verhalten wesentlich von dem Wismutoxyd zu unterscheiden.

15. Mitreißen des UX mit Kadmiumhydroxyd.

A. Mitreißen durch Fällung des Hydroxydes. — 0,5 g Kadmiumsulfat wurden der gewöhnlichen Menge Urannitratlösung hinzugefügt und mit 4 ccm Kalilauge versetzt. Der Niederschlag wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 35 Min. 30 Sek.; αβ-Str. 1 Min. 50 Sek.

Dieselbe Menge Kalilauge derselben Menge Uranlösung zugesetzt, erzeugt einen Niederschlag von der Aktivität:

β-Str. 33 Min. 30 Sek.; αβ-Str. 1 Min. 35 Sek.

Hieraus geht hervor, daß Kadmiumhydroxyd auf das Mitreißen des UX keinen Einfluß hat.

B. Mitreißen durch Kochen des Hydroxydes. — Das aus 0,5 g Kadmiumsulfat ausgefällte Hydroxyd wurde der gewöhnlichen Menge Urannitratlösung hinzugefügt und gekocht. Ein bedeutender Teil des Niederschlages löste sich. Der Rückstand wurde wie üblich behandelt.

β-Str. 60 Min.; αβ-Str. 2 Min. 15 Sek.

Da das Verhältnis der beiden Strahlungen und die gesamte Aktivität des Präparats sich mit der Zeit nicht veränderte, konnte man annehmen, daß Uran und UX im radioaktiven Gleichgewichte abgeschieden waren.

16. Mitreißen des UX durch Kadmiumoxyd.

0,3 g Kadmiumoxyd wurden in einer Urannitratlösung (2 : 200) 30 Minuten gekocht und abfiltriert. Der in der üblichen Weise behandelte Filterinhalt ergab :

β-Str. 42 Min. ; αβ-Str. 2 Min. 45 Sek.

Im Gegensatz zu allen bisher geprüften Oxyden konzentriert dieses die β-Strahlen nicht. Das Kadmiumoxyd ist im Vergleich zu den Oxyden des Eisens, Aluminiums, Chroms, Kobalts und Nickels in verdünnten Säuren leicht löslich. Es verhält sich in der Uranlösung wie eine Base und scheidet das Uran mit UX ab.

17. Mitreißen des UX mit Kieselsäure.

Aus Wasserglas durch HCl gefällte Kieselsäure (1 g SiO_2) wurde in einer Urannitratlösung (2 : 200) 30 Minuten gekocht und abfiltriert. Der Filterinhalt wurde wie üblich behandelt :

β-Str. 20 Min. 55 Sek. ; αβ-Str. 7 Min. 31 Sek.

Hier konzentriert Siliziumhydroxyd, wie das Verhältnis der Strahlen zeigt, stark die β-Strahlen. Daß die mitgerissene Substanz UX war, ergibt sich daraus, daß nach 22 Tagen die Aktivität des Präparates ungefähr bis zur Hälfte reduziert war. Das Elektroskop zeigte :

β-Str. 35 Min. ; αβ-Str. 16 Min. 15 Sek.

Bemerkung. Während ich mit meiner Arbeit beschäftigt war, haben E. Ebler und M. Fellner[1] das

[1] Chem. Ber. **44,** S. 2332, 1911 ; Z. S. f. anal. Chem. **33,** 51, 1911.

UX durch Kieselsäure von Uran getrennt und durch Abdampfen der Kieselsäure mit Flußsäure freies UX erhalten.

18. Mitreißen des UX mit Siliziumdioxyd.

0,3 g geglühte Kieselsäure wurden in der Urannitratlösung (2 : 200) 30 Minuten gekocht und abfiltriert. Der Filterinhalt wurde wie üblich behandelt.

β-Str. 21 Min. 10 Sek.; αβ-Str. 9 Min. 45 Sek.

Also reißt Siliziumdioxyd das UX in gleicher Weise wie Hydroxyd mit.

19. Mitreißen des UX mit Zinnhydroxyd.

Aus 1 g Zinntetrachlorid wurde ein Hydroxyd durch Ammoniak ausgefällt, in einer Urannitratlösung (2 : 200) gekocht und abfiltriert. Der Filterinhalt wurde wie üblich behandelt.

β-Str. 16 min. 10 Sek.; αβ-Str. 5 Min. 14 Sek.

Wie also das Verhältnis der beiden Strahlen und die Intensität der β-Strahlen zeigt, reißt die Zinnsäure UX sehr gut mit.

20. Mitreißen des UX mit Zinndioxyd.

0,3 g geglühtes Zinndioxyd wurden in einer gewöhnlichen Portion Urannitratlösung 30 Minuten gekocht und abfiltriert. Der in der üblichen Weise behandelte Filterinhalt ergab:

β-Str. 16 Min.; αβ-Str. 6 Min. 18 Sek.

Auch Zinndioxyd reißt UX in reichlicher Menge

mit. Daß die mitgerissene Substanz UX war, zeigte die Aktivität nach 22 Tagen.

β-Str. 30 Min.; αβ-Str. 9 Min. 50 Sek.

Zusammenfassung.

Die Resultate der bisherigen Versuche sind in der folgenden Tabelle (nächste Seite) zusammengestellt.

Spalte 1 enthält das Element, dessen Hydroxyl mitreißt;

Spalte 2 die Zeit, in welcher die α- und β-Str. des Präparates das Elektroskop entladen;

Spalte 3 die Zeit, in welcher die β-Strahlen das Elektroskop entladen;

Spalte 4 die Menge des Uransalzes, welche nötig ist, um das Elektroskop durch die β-Strahlen in der in Kolonne 3 angegebenen Zeit zu entladen. Diese Zahlen geben an, wieviel Gramm Urannitrat das mitgerissene UX entspricht;

Spalte 5 zeigt das Verhältnis der Zeiten der zweiten und dritten Spalte an. Diese Zahlen sollen uns die Möglichkeit geben, das quantitative Mitreißvermögen der Stoffe zu vergleichen. Wenn nun der Stoff reines UX mitgerissen hat, so enthält das, was ich mit αβ-Strahlen bezeichnete, nur β-Strahlen. Das Aluminiumblatt, mit welchem die α-Strahlen absorbiert wurden, absorbiert auch die Hälfte der weicheren β-Strahlen des UX. Wenn UX nur die weicheren β-Strahlen besäße, so würde bei reinem UX das, was ich β-Strahlen nenne, die Hälfte der genannten Aktivität des Präparats ausmachen. Also müßte in diesem Falle das Verhältnis in der fünften Spalte 2 sein. UX sendet aber noch härtere β-Strahlen aus, welche größtenteils das Aluminiumblatt von 0,01 cm Dicke durchdringen. Darum muß die Ver-

hältniszahl in Spalte 5, wenn das reine UX mitgerissen wurde, noch kleiner als 2 sein.

Wenn ein Präparat das Uran neben Uran X enthält, so sendet es noch die α-Strahlen aus, das Elektroskop entladet sich durch αβ-Strahlen schneller und die Verhältniszahl in der fünften Spalte wächst. Je mehr Uran dem Präparat beigemengt ist, desto größer muß die Verhältniszahl sein, und diese Verhältniszahl sollte die relative Reinheit des UX des Präparates zeigen, d. h. die Qualität des Mitreißens des Stoffes. Diese bezeichne ich als Reinheitsgrad. Zu berücksichtigen ist, daß der der natürlichen Ionisation der im Apparate befindlichen Luft entsprechende Abzug, weil in der Regel zu vernachlässigen, nicht gemacht wurde, daß ferner, und dieses ist die Hauptfehlerquelle, ein Teil der Strahlung in der Substanz selbst absorbiert wird. Die Verhältniszahlen der Spalte 5 können also nur annähernd als richtig betrachtet werden.

TABELLE III.

Mitreissen der innerhalb der U-Lösung hergestellten Hydroxyde.

1 Hydroxyd	2 αβ-Str.	3 β-Str.	4 UX	5 Grad
Uran	1 Min. 45 Sek.	33 Min. 30 Sek.	0,87	19,1
Kadmium . . .	1 » 20 »	35 » 30 »	0,82	26,6
Nickel	1 » 20 »	34 » 30 »	0,85	25,8
Kobalt $[Co(OH)_2]$	1 » 48 »	37 » 30 »	1,10	15,2
Eisen $[Fe(OH)_2]$	1 » 33 »	21 » 20 »	1,42	13,0
Aluminium . .	1 » 45 »	25 » 0 »	1,20	14,2
Chrom	2 » 30 »	13 » 15 »	2,0	5,3
Eisen	3 » 50 »	13 » 55 »	2,0	3,6
Wismut.	5 » 15 »	16 » 50 »	2,0	3,2

TABELLE IV.

Mitreissen der ausserhalb der U-Lösung hergestellten Hydroxyde.

1 Hydroxyd	2 αβ-Str.	3 β-Str.	4 UX	5 Grad
Kadmium . .	2 Min. 15 Sek.	60 Min. 0 Sek.	0,35	26,6
Nickel	1 » 18 »	24 » 33 »	1,35	18,8
Kobaltoxydul	1 » 0 »	19 » 0 »	1,52	19,0
Aluminium .	1 » 15 »	20 » 50 »	1,47	16,6
Kobaltoxyd .	3 » 0 »	13 » 5 »	2,0	4,3
Chrom . . .	5 » 0 »	14 » 15 »	2,0	2,8
Eisen	4 » 26 »	12 » 50 »	2,0	2,5
Zinnoxyd . .	5 » 14 »	16 » 10 »	2,0	3,1
Silizium . . .	7 » 31 »	20 » 55 »	1,45	2,7
Wismut . . .	7 » 40 »	20 » 25 »	1,47	2,6

Auf Grund des Verhaltens beim Mitreißen des UX kann man die untersuchten Hydroxyde im großen und ganzen in zwei Gruppen einteilen. Zu der ersten Gruppe gehören die Hydroxyde des Eisens, Kobalts, Chroms, Wismuts, Zinns und Siliziums, zu der zweiten die des Kadmiums, Nickels, Kobaltoxyduls, Eisenoxyduls und Aluminiums. Wie die Verhältniszahlen in der fünften Kolonne zeigen, reißen die Hydroxyde der ersten Gruppe UX und in sehr geringer Menge U mit; bei der zweiten Gruppe dagegen fällt mit UX ein großer Teil U aus. Wie die Zahlen des mitgefällten UX in der vierten Spalte dagegen zeigen, wird UX im ersten Falle fast vollständig, im letzteren nur teilweise mitgerissen. Beide Gruppen weisen hinsichtlich des Mitreißens dieselbe Eigentümlichkeit auf, gleichviel ob die Hydroxyde

in der Uranlösung selbst gefällt werden, oder ob sie getrennt gefällt und dann zu der Lösung hinzugegeben werden.

Daraus geht hervor, daß die Hydroxyde fertig gebildet und nicht in statu nascendi das UX mitreißen.

Die Hydroxyde der Elemente der zweiten Gruppe konzentrieren nichts oder sehr wenig vom β-strahlenden Produkte, wenn sie durch Alkalihydroxyde in Uranlösung gefällt sind. Die außerhalb der Lösung gefällten und in dieser Lösung gekochten Hydroxyde lösen sich in Uranlösung teilweise auf. Der zurückgebliebene Teil zeigt, daß mit ihm das Uran und Uran X mitgefällt ist.

Die Hydroxyde der ersten Gruppe konzentrieren in dem ersten Falle das β-strahlende Produkt, im zweiten Falle lösen sie sich in der Uranlösung nicht und reißen das UX mit, lassen dagegen das Uran in der Lösung.

Die Unlöslichkeit ist also eine notwendige Eigenschaft der gut mitreißenden Körper. Ein und derselbe Körper kann gut oder schlecht mitreißen, je nachdem er in der betreffenden Flüssigkeit mehr oder weniger löslich ist. Z. B. Aluminiumhydroxyd reißt das UX gut mit, aber man muß die saure Reaktion der Uranlösung mit Ammoniumcarbonat etwas neutralisieren und durch Anwesenheit von Alkaliacetat in der Lösung die Löslichkeit des Aluminiumhydroxydes vermindern.

Also kann man im allgemeinen sagen, daß alle Hydroxyde, ob sie nun in Uranlösung gefällt oder außerhalb dieser Lösung hergestellt und nur in Uranlösung gekocht sind, das UX mitreißen, wenn sie in dieser Lösung unlöslich sind.

Jetzt stelle ich wie bei den Hydroxyden alle geprüften Oxyde in einer Tabelle (Tab. 5) zusammen. Die Bezeichnung der Spalten mit Zahlen ist dieselbe wie bei den Hydroxyden (S. 36).

TABELLE V.

Mitreissen der Oxyde.

1 Oxyd	2 αβ-Str.	3 β-Str.	4 UX	5 Grad
Eisen	6 Min. 0 Sek.	13 Min. 15 Sek.	2,0	2,2
Chrom . . .	5 » 34 »	13 » 32 »	2,0	2,4
Aluminium .	6 » 25 »	15 » 25 »	2,0	2,4
Kobaltoxyd .	6 » 20 »	14 » 35 »	2,0	2,3
Nickeloxydul	12 » 10 »	30 » 0 »	1,00	2,4
Wismut . .	11 » 0 »	25 » 30 »	1,17	2,3
Silizium . .	9 » 45 »	21 » 10 »	1,42	2,1
Zinn(SnO_2) .	6 » 18 »	16 » 0 »	2,00	2,5
Kadmium . .	2 » 45 »	42 » 0 »	0,62	15,2

Von den Oxyden konzentriert nur das Kadmiumoxyd das β-strahlende Produkt nicht so, daß das Verhältnis des mitgefällten Urans zu UX dasselbe ist wie in den im radioaktiven Gleichgewichte sich befindlichen Uransalzen. Weil Kadmiumoxyd anderen Oxyden gegenüber verhältnismäßig leicht löslich ist, so kann das die Ursache seiner Ausnahmestellung sein. Alle anderen Oxyde reißen das UX mit, während sie das Uran in der Lösung zurücklassen, was die Verhältniszahlen in Spalte 5 zeigen.

Von letzteren Oxyden reißen nicht alle das UX gleich gut mit. Von den in der Lösung befindlichen 2 g Urannitrat haben die Oxyde des Eisens, Chroms, Aluminiums, Kobalts und Zinns ungefähr alles UX mitgerissen. Die des Wismuts und Siliziums haben weniger und das des Nickels noch weniger mitgerissen. In jedem Falle habe ich die gleiche Gewichtsmenge der Uransalz-

lösung und des Oxyds zum Experiment gebraucht und jedesmal dieselbe Zeit gekocht. Hier wie bei den Hydroxyden kann man die Abhängigkeit des Mitreißvermögens der Oxyde von ihrer Löslichkeit finden.

Die Oxyde der dreiwertigen Metalle der Eisengruppe wie auch die der vierwertigen, wie das des Zinns, gehören zu den am schwersten löslichen Stoffen : sie reißen demnach am besten mit. Nickeloxyd besitzt eine größere Löslichkeit, so daß es zu den gut mitreißenden Stoffen nicht zu rechnen ist. Seine Unlöslichkeit ist indes so groß, daß es UX teilweise aus Uranlösung mitreißt, indem es das Uran in der Lösung zurückläßt. Da Kadmiumoxyd nun eine noch viel größere Löslichkeit besitzt, so reißt es nicht nur weniger UX mit, sondern reagiert auch wie eine Base und scheidet somit das Uranhydroxyd ab. Auf Grund der Mengen des mitgerissenen UX wäre für das Silizium- und Wismutoxyd ein Platz zwischen den am besten mitreißenden Oxyden und dem Nickeloxyd. Vielleicht entspricht die Stelle diesen Oxyden auf Grund ihrer Löslichkeit. Der Unterschied scheint aber in diesem Falle nicht groß zu sein, und man könnte diese Erscheinung der jeweiligen Eigentümlichkeit, wie z. B. der Konstruktion der Körnchen des Oxydes zuschreiben.

Im allgemeinen kann man wie bei Hydroxyden sagen, daß alle Oxyde das UX mitreißen, wenn sie in Uranlösung unlöslich sind.

Es ist noch zu bemerken, daß die in der fünften Spalte gegebenen Verhältniszahlen klein sind. Dieser Umstand zeigt, daß UX von Uran gut abgeschieden wird. Weil aber diese Zahlen niemals kleiner als 2 sind, so ergibt sich, daß UX niemals von Uran ganz frei mitgerissen worden ist.

ZWEITER ABSCHNITT.

Mitreißen des UX mit Sulfaten.

Ein zum Ausfällen von radioaktiven Substanzen viel benutzter Stoff ist das Baryumsulfat. Ich wollte das Mitreißen des UX noch mit anderen schwerlöslichen Sulfaten untersuchen und deren Wirkung miteinander vergleichen.

1. Mitreißen des UX mit Baryumsulfat.

A. 0,1 g Baryumchlorid wurde einer Urannitratlösung (2 g Urannitrat in 200 ccm Wasser) zugegeben und mit einer gewissen Menge verdünnter Schwefelsäure gefällt, gekocht und abfiltriert. Der nach Auswaschen mit Wasser getrocknete Filterinhalt wurde untersucht.

β-Str. 17 Min. 30 Sek.; αβ-Str. 8 Min. 20 Sek.

Wenn wir das Mitreißen des $BaSO_4$ mit dem der Oxyde und Hydroxyde vergleichen, dann sehen wir, daß volle Übereinstimmung mit den Oxyden herrscht und daß das mit $BaSO_4$ mitgerissene UX von Uran fast frei ist, was bei den Hydroxyden nicht der Fall ist.

B. Aus 1 g Baryumchlorid frisch gefälltes $BaSO_4$ wurde einer Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt, während 15 Minuten gekocht und abfiltriert. Der Filterinhalt wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 24 Min. 20 Sek.; αβ-Str. 12 Min. 50 Sek.

Sowohl durch Fällung innerhalb der Uranlösung wie auch bei Zusatz des außerhalb der Lösung darge-

stellten und in der Lösung gekochten Niederschlags reißt Baryumsulfat das UX mit. In beiden Fällen ist das mitgerissene UX sehr rein.

2. Mitreißen des UX mit Strontiumsulfat.

A. 0,1 g Strontiumnitrat wurde einer Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt, daraus mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure Strontiumsulfat abgeschieden und 15 Minuten gekocht. Der Niederschlag wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 28 Min.; αβ-Str. 15 Min. 15 Sek.

Also reißt das $SrSO_4$ durch seine Fällung in der Uranlösung das UX mit, allerdings weniger als das $BaSO_4$.

B. Aus 1 g Strontiumnitrat abgeschiedenes Sulfat wurde der Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt und wie bei Baryum gekocht und abfiltriert. Der Filterinhalt wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 38 Min.; αβ-Str. 19 Min. 30 Sek.

Also reißt Strontiumsulfat in beiden Fällen das UX mit, aber weniger als Baryumsulfat. Das mitgerissene UX ist immer von Uran frei.

3. Mitreißen des UX mit Bleisulfat.

A. In einer Urannitratlösung (2 : 200) wurde Bleisulfat aus 0,1 g Bleinitrat wie oben durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden. Der Niederschlag wurde wie üblich behandelt und untersucht.

β-Str. 26 Min. 30 Sek.; αβ-Str. 14 Min.

Das Resultat ist ganz ähnlich wie bei Strontium.

B. Aus 1 g Bleinitrat dargestelltes Bleisulfat wurde einer Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt, gekocht und abfiltriert. Der Filterinhalt wurde wie vorher behandelt und untersucht.

β-Str. 32 Min.; αβ-Str. 16 Min 50 Sek.

Also reißt das Bleisulfat das UX bei dem Fällen wie bei dem Kochen fast genau so wie das Strontiumsulfat mit.

Zusammenfassung.

In den nachstehenden Tabellen stelle ich die erhaltenen Resultate, wie ich das bei den Hydroxyden und Oxyden getan habe, zusammen (Tab. 6 und 7). Die Bezeichnung der Spalten mit den Ziffern ist dieselbe wie das bei den Oxyden und Hydroxyden der Fall war. (Siehe S. 34.)

TABELLE VI.

Die bei Fällung mitreissenden Sulfate.

1 Sulfat	2 αβ-Str.	3 β-Str.	4 UX	5 Grad
Baryum . . .	8 Min. 20 Sek.	17 Min. 30 Sek.	1,8 g	2
Blei	14 » 0 »	26 » 30 »	1,15 »	1,9
Strontium. . .	15 » 15 »	28 » 30 »	1,05 »	1,9

TABELLE VII.

Mitreissen der ausserhalb der U-Lösung hergestellten Sulfate.

1 Sulfat	2 αβ-Str.	3 β-Str.	4 UX	5 Grad
Baryum. . .	12 Min. 50 Sek.	24 Min. 20 Sek.	1,25 g	1,9
Blei	16 » 50 »	32 » 0 »	0,9 »	1,9
Strontium. .	19 » 30 »	38 » 0 »	0,75 »	1,9

Die drei Beispiele zeigen, daß die unlöslichen Sulfate das UX mitreißen. Das Mitreißen findet statt, sowohl wenn das Sulfat in der Uranlösung selbst dargestellt, als auch wenn außerhalb derselben dargestelltes in ihr gekocht wird. Das Vermögen mitzureißen ist von der Löslichkeit der Sulfate abhängig. Aus Spalte 4 geht hervor, daß das am schwersten lösliche Baryumsulfat am besten mitreißt. Die beiden anderen Sulfate, welche viel mehr löslich sind, die aber untereinander fast gleiche Löslichkeit besitzen [1], reißen dementsprechend viel weniger und gleichmäßig mit. Der Reinheitsgrad des mitgerissenen UX ist, wie die Zahlen der fünften Spalte zeigen, noch höher als des durch Oxyde ausgefällten. Die Sulfate trennen also das UX von Uran sehr gut.

[1] Löslichkeit der Sulfate nach Treadwell.
1 Teil $BaSO_4$ löst in 344000000 Teilen Wasser.
1 » $PbSO_4$ » » 22800 » »
1 » $SrSO_4$ » » 6900 » »

Bemerkung über das Uran Y.

Das Verhältnis der β- zu αβ-Strahlen des mit Sulfaten mitgerissenen UX ist ein anderes als das des mit Hydroxyden mitgerissenen UX. Dies hat man schon früher beim Mitreißen mit Baryumsulfat und Eisenhydroxyd bemerkt und durch die Annahme erklärt, daß Baryumsulfat das UX von Uran besser trennt als Eisenhydroxyd. Antonoff[1] macht die Annahme, daß dem UX, welches mit Eisenhydroxyd mitgerissen wird, noch eine andere strahlende Substanz beigemischt ist, was bei dem Baryumsulfat nicht der Fall ist. Diese Substanz soll eine schwache und weiche β-Strahlung aussenden, welche durch die Aluminiumplatte absorbiert wird. Er nennt sie Uran Y und findet ihre Halbierungskonstante zu 1 ½ Tagen. Zur Prüfung dieser Annahme habe ich folgende Versuche gemacht.

A. Eine Urannitratlösung wurde mit einer gewissen Menge Eisenalaun versetzt und gekocht. Der Niederschlag von Eisenhydroxyd wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gut gewaschen und getrocknet. Seine Aktivität wurde während 6 Tagen gemessen. Die Zahlen und ihre reziproken Werte sind in folgender Tabelle angegeben (Tab. 8).

[1] Phil. Mag. **22,** S. 419, 1911.

TABELLE VIII.

Zeit	Entlad. des Elektr. durch αβ-Str.	Reziproker Wert	Entlad. des Elektr. durch β-Str.	Reziproker Wert
0	5 Min. 11 Sek.	0,193	14 Min. 0 Sek.	0,071
4	5 » 28 »	0,183	15 » 18 »	0,065
24	5 » 58 »	0,168	15 » 33 »	0,064
30	6 » 0 »	0,166	15 » 30 »	0,064
54	6 » 15 »	0,160	16 » 26 »	0,060
72	6 » 30 »	0,154	17 » 15 »	0,058
96	6 » 40 »	0,150	18 » 5 »	0,055
120	6 » 55 »	0,145	18 » 30 »	0,054
144	7 » 5 »	0,141	19 » 0 »	0,052

Mit Hilfe der reziproken Werte zeichne ich die Kurven (Fig. 3, Seite 46). Die Kurve I entsteht aus den reziproken Werten der αβ-Strahlen und die Kurve IV aus den der β-Strahlen.

B. Derselben Quantität Urannitratlösung wurde eine gewisse Menge Baryumchlorid zugegeben und mit Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag wurde wie oben behandelt und seine Aktivität während 6 Tagen untersucht (Tabelle 9).

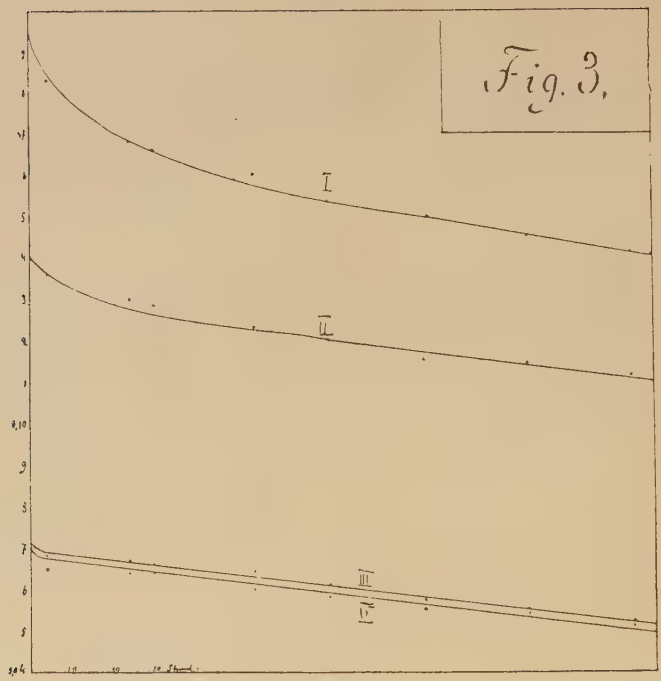

TABELLE IX.

Zeit	Entlad. des Elektr. durch αβ-Str.	Reziproker Wert	Entlad. des Elektr. durch β-Str.	Reziproker Wert
0	5 Min. 11 Sek.	0,193	14 Min. 0 Sek.	0,071
4	5 » 28 »	0,183	15 » 18 »	0,065
24	5 » 58 »	0,168	15 » 33 »	0,064
30	6 » 0 »	0,166	15 » 30 »	0,064
54	6 » 15 »	0,160	16 » 26 »	0,060
72	6 » 30 »	0,154	17 » 15 »	0,058
96	6 » 40 »	0,150	18 » 5 »	0,055
120	6 » 55 »	0,145	18 » 30 »	0,054
144	7 » 5 »	0,141	19 » 0 »	0,052

Wie oben zeichne ich die Kurven mit Hilfe der reziproken Werte. (Fig. 4.) Die Kurve II entsteht aus den reziproken Werten der αβ-Strahlen und die Kurve III aus den der β-Strahlen.

Wie die Figur zeigt, laufen die Zerfallskurven der nicht absorbierbaren Strahlen (Kurve III und IV) einander parallel. Die Kurve, welche die Aktivität der gesamten Strahlung des Eisenpräparats veranschaulicht (Kurve I), fällt zunächst schneller als dies der Fall bei der Zerfallskurve des Baryumpräparats (Kurve II) ist. Der Unterschied ist groß bis zu ungefähr 30 Stunden; nach dieser Zeit laufen die Kurven einander fast parallel. Daraus geht hervor, daß mit dem Eisenhydroxyd ein Körper mitgerissen wird, welcher eine schwache Strahlung aussendet und rasch zerfällt. Diese Erscheinung ist auf die Anwesenheit des Uran Y zurückzuführen.

Die Kurven für die α- und β-Strahlen (I und II) nähern sich einander sehr wenig und laufen weiter parallel in großer Entfernung von einander. Die Aktivität bezg. die Menge des mit dem Eisenhydroxyd mitgerissenen UY ist also gering. Es hat einen geringen Einfluß auf das Verhältnis der absorbierbaren zu den nicht absorbierbaren Strahlen der durch Eisenhydroxyd resp. Baryumsulfat mitgerissenen aktiven Stoffe.

DRITTER ABSCHNITT.

Mitreißen des UX mit Sulfiden.

1. Mitreißen des UX mit Bleisulfid.

A. Mitreißen durch Fällung des Sulfides. — In einer zum Sieden erhitzen Urannitratlösung (2 g Urannitrat in 200 ccm Wasser) wurde 0,1 g Bleiacetat durch H_2S abgeschieden. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und seine Aktivität unter dem Elektroskop gemessen.

β-Str. 45 Min.; αβ-Str. 1 Min. 25 Sek.

Die Aktivität des Präparats wurde während 14 Tagen untersucht. Sie blieb, wie folgende Tabelle (Tab. 10) zeigt, konstant.

TABELLE X.

	β-Str.	αβ-Str.
Nach 0 Tagen	45 Min.	1 Min. 25 Sek.
» 2 »	50 »	1 » 25 »
» 3 »	45 »	1 » 25 »
» 4 »	43 »	1 » 20 »
» 11 »	45 »	1 » 23 »
» 14 »	45 »	1 » 25 »

Also reißt hier das Bleisulfid das UX und Uran in dem Verhältnisse mit, in welchem diese Substanzen sich im radioaktiven Gleichgewichte befinden.

Aus dem Filtrat wurde das Uran durch Kalilauge ausgefällt und seine Aktivität gemessen. Der Niederschlag entlud das Elektroskop in 58 Sekunden. Also ist die Hauptmenge des Urans nach Abscheidung des Bleisulfides in der Lösung geblieben.

Das Experiment habe ich wiederholt, nachdem die Uranlösung mit etwas HNO_3 angesäuert war. Die Aktivität des so hergestellten Bleisulfidniederschlags war sehr gering. Das Elektroskop entlud sich in 2 Stunden. Also war fast nichts an radioaktiven Stoffen mitgerissen worden. Es scheint, daß das Uranylsulfid, welches aus seiner nicht angesäuerten Lösung durch H_2S nicht ausfällt, in derselben Lösung teilweise abgeschieden wird, wenn sich in dieser Bleisulfid bildet.

B. Mitreißen durch Kochen mit außerhalb der Lösung hergestellten Sulfiden. — 0,5 g Bleiacetat wurden in Sulfid übergeführt, einer Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt, diese 15 Minuten gekocht und dann abfiltriert. Der Filterinhalt wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 40 Min.; αβ-Str. 19 Min. 30 Sek.

Das so dargestellte Sulfid reißt wenig UX mit. Aus der Intensität der unabsorbierten Strahlung berechnet sich nach Kurve 2 (Fig. 2) die Menge des abgeschiedenen UX als gleich der in 0,7 g enthaltenen. Wie uns das Verhältnis der Intensität der absorbierbaren zu der der nicht absorbierbaren Strahlen zeigt, trennt Bleisulfid das UX von Uran gut.

2. Mitreißen des UX mit Silbersulfid.

A. Mitreißen durch Fällung des Sulfides. — Zu einer Urannitratlösung (2 : 200) wurden 0,1 g Silbernitrat zugegeben und das Blei wie oben behandelt. Die Aktivität des Präparates war :

β-Str. 60 Min.; αβ-Str. 2 Min. 15 Sek.

Man beobachtet also dieselbe Erscheinung wie bei Bleisulfid. Das aus der mit HNO_3 ausgesäuerten Uranlösung dargestellte Sulfid war wieder sehr wenig aktiv.

B. Mitreißen durch Kochen mit außerhalb der Lösung hergestelltem Sulfid. — 0,5 g Silbernitrat wurden in Sulfid übergeführt, einer Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt, gekocht und abfiltriert. Der Filterinhalt wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 53 Min.; αβ-Str. 26 Min.

Wie bei Bleisulfid ist hier ein kleiner Teil des aktiven Stoffes mit Silbersulfid mitgerissen ; wie das Verhältnis der Strahlen zeigt, ist dieses UX.

3. Mitreißen des UX mit Quecksilbersulfid.

A. Mitreißen durch Fällung des Sulfides. — In einer Urannitratlösung (2 : 200) wurde Sulfid aus 0,1 g Sublimat durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Der Niederschlag wurde wie vorher behandelt und untersucht.

β-Str. 52 Min.; αβ-Str. 1 Min. 45 Sek.

Also ist wieder wie bei Blei- und Silbersulfid, Uran mit UX abgeschieden. Durch Fällung des Quecksilber-

sulfides aus salpetersaurer Uranlösung ist weder Uran noch UX mitgerissen worden.

B. Mitreißen durch Kochen mit außerhalb der Lösung hergestelltem Sulfid. — Aus 0,5 g Quecksilberchlorid wurde Sulfid durch H_2S ausgefällt. Der Niederschlag wurde der Urannitratlösung (2 : 200) zugegeben, gekocht und abfiltriert. Der Filterinhalt wurde wie oben behandelt und untersucht.

β-Str. 38 Min ; αβ-Str. 20 Min.

Es ist ebensoviel UX wie bei Blei- und Silbersulfid mitgerissen.

4. Mitreißen des UX mit Wismutsulfid.

A. Mitreißen durch Fällung des Sulfides. — Aus 0,1 g Wismutnitrat wurde Sulfid in einer möglichst neutralen Urannitratlösung (2 : 200) durch H_2S abgeschieden. Um die Bildung der basischen Wismutsalze zu verhindern, wurde die Uranlösung mit etwas HNO_3 angesäuert. Der Niederschlag wurde auf bekannte Weise behandelt und untersucht.

β-Str. 100 Min. ; αβ-Str. 7 Min. 55 Sek.

Es wurde eine sehr geringe Menge Uran und UX mitgefällt.

B. Mitreißen durch Kochen mit außerhalb der Lösung hergestelltem Sulfid. — Aus 0,5 g Wismutnitrat wurde Sulfid durch H_2S abgeschieden, einer Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt, gekocht und abfiltriert. Der Filterinhalt wurde wie üblich behandelt und untersucht.

β-Str. 90 Min. ; αβ-Str. 55 Min.

Es ist wenig UX mitgerissen worden.

5. Mitreißen des UX mit Kupfersulfid.

A. Mitreißen durch Fällung des Sulfides. — 0,1 g krystallisiertes Kupfersulfat wurde einer Urannitratlösung (2 : 200) zugegeben und durch Schwefelwasserstoff das Kupfersulfid heiß abgeschieden. Der Niederschlag wurde wie vorher behandelt und untersucht. Die Aktivität des Präparates war sehr gering. Der Niederschlag war in diesem Falle kolloidal und ging durch das Filter.

Das Experiment wurde mit der durch Schwefelsäure angesäuerten Uranlösung wiederholt. Das so erhaltene Sulfid war auch sehr wenig aktiv.

B. Mitreißen durch Kochen des außerhalb der U-Lösung dargestellten Sulfides. — Aus einer sauren Lösung von 0,5 g Kupfersulfat wurde Sulfid mit H_2S abgeschieden, einer Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt, gekocht und abfiltriert. Der Filterinhalt wurde untersucht.

β-Str. 65 Min ; αβ-Str. 35 Min.

Im großen und ganzen reißt das Kupfersulfid hier wie andere Sulfide mit.

6. Mitreißen des UX mit Kadmiumsulfid.

A. Mitreißen durch Fällung des Sulfides. — 0,1 g Kadmiumsulfat wurde einer Urannitratlösung (2 : 200) hinzugefügt und das Sulfid mit H_2S heiß abgeschieden. Der Niederschlag wurde wie üblich behandelt und untersucht, aber er war, wie bei dem entsprechenden Experiment mit Kupfersulfid, nur schwach aktiv.

β-Str. 125 Min. ; αβ-Str. 50 Min.

B. Mitreißen durch Kochen des außerhalb der U-Lösung hergestellten Sulfides. — Aus 0,5 g Kadmiumsulfat wurde Sulfid mit H_2S abgeschieden, der Urannitratlösung (2 : 200) zugegeben, gekocht und abfiltriert. Die Aktivität des Filterinhaltes zeigte

β-Str. 50 Min.; αβ-Str. 26 Min.

Wie bei anderen Sulfiden ist hier etwas UX mitgerissen worden.

Zusammenstellung.

In den nachfolgenden Tabellen (Tab. 11 und 12) stelle ich die mit den Sulfiden erhaltenen Resultate zusammen. Die Bezeichnung der Spalten mit Ziffern ist dieselbe wie das bei den Hydroxyden der Fall war. (Siehe Seite 34.)

TABELLE XI.

Sulfide innerhalb der U-Lösung hergestellt.

1 Sulfid	2 αβ-Str.	3 β-Str.	4 UX	5 Grad
Blei	1 Min. 25 Sek.	45 Min.	0,57	31,7
Silber . . .	2 » 15 »	60 »	0,32	26,6
Quecksilber .	1 » 45 »	52 »	0,40	29,7
Wismut . .	7 » 55 »	100 »	0	12,6
Kupfer . . .	—	—	0	—
Kadmium .	50 » 0 »	125 »	0	2,5

TABELLE XII.

Sulfide ausserhalb der U-Lösung hergestellt.

1 Sulfid	2 αβ-Str.	3 β-Str.	4 UX	5 Grad
Blei	19 Min. 30 Sek.	40 Min.	0,67	2,0
Silber . . .	26 » 0 »	53 »	0,42	2,0
Quecksilber .	20 » 0 »	38 »	0,75	1,9
Kupfer . . .	35 » 0 »	65 »	0,30	1,9
Kadmium. .	26 » 0 »	50 »	0,47	1,9
Wismut . .	55 » 0 »	90 »	0	1,9

Bei Fällung der Sulfide aus Uranlösung wird, wenn diese Lösung nicht zu sauer ist, UX neben Uran mitgerissen. Die aus saurer Lösung gefällten Sulfide reißen dagegen das Uran nicht mit und auch fast kein UX. Die Sulfide, welche außerhalb der Uranlösung hergestellt und darin gekocht sind, reißen das UX mit, wenn auch in geringer Menge. Doch ist die mitgerissene Substanz von Uran frei. In beiden Fällen haben die Sulfide des Bleis, Silbers und Quecksilbers eine gewisse Menge UX mitgerissen. Das Wismutsulfid hat im Vergleich zu den genannten Sulfiden jedenfalls wenig mitgerissen. Für das Mitreißen dieser Sulfide ist es also gleichgiltig, ob diese innerhalb oder außerhalb der Lösung hergestellt sind. Kupfer und Kadmiumsulfide reißen dagegen, wenn sie außerhalb der U-Lösung hergestellt werden, fast kein UX mit. Beim Mitreißen durch Fällung haben alle Sulfide weniger UX mitgerissen als die außerhalb der Uranlösung gefällten und durch Kochen mitreißenden Sulfide. Der Unterschied ist aber

nicht so groß. Wenn die Sulfide bei dem Fällungsverfahren weniger mitgerissen haben, so besteht die Ursache darin, daß die Flüssigkeit nicht so gut wie beim Kochverfahren gemischt wurde und weniger Sulfid zum Mitreißen angewandt ist. Bei den Sulfiden des Kupfers und Kadmiums ist dieser Unterschied, obgleich bei diesen Experimenten dieselben Bedingungen wie bei den früheren beibehalten wurden, viel größer. Diese Erscheinung kann so erklärt werden:

Im Gegensatz zu den anderen Sulfiden fallen die Sulfide des Kupfers und Kadmiums aus neutraler Lösung in Form von kolloidalen, durch das Filter gehenden Niederschlägen aus. Ein Teil der gebildeten Sulfide blieb in der Lösung suspendiert. Wenn wir hier Adsorption des UX durch diese Sulfide annehmen, so kann die Zahl der adsorbierenden und in dem Filtrat gebliebenen Sulfidteilchen mit ihrer gesamten Oberfläche größer sein als die der auf dem Filter gesammelten Körnchen. Nehmen wir ferner an, daß die kleineren Teilchen eine größere Adsorptionskraft als die größeren Körner haben [1], so fällt auf den in dem Filter gebliebenen Niederschlag nur ein kleiner Teil des adsorbierten aktiven Stoffes, der, wie aus der Beobachtung hervorgeht, unmerkbar klein werden kann. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß das mehr zur Bildung eines kolloidalen Niederschlags geneigte Kupfersulfid weniger UX als das Kadmiumsulfid mitgerissen hat. Also auch für diese Körper gilt wie für die Hydroxyde, Oxyde und Sulfate, daß sie sich sämtlich bei der Darstellung innerhalb der U-Lösung ebenso verhalten, wie wenn sie derselben nachträglich zugesetzt wären.

[1] Mark, Chemisches Gleichgewicht, Jena, 1911.

Im Vergleich zu den Oxyden, Hydroxyden und Sulfaten haben die Sulfide, obwohl sie schwer löslich sind, nur ein geringes Mitreißvermögen.

Mitreißen des Radiums mit gelatinöser Kieselsäure und Siliziumdioxyd.

Schon früher hat Szillard [1] bemerkt, daß das Eisenhydroxyd dem Mitreißen des Radiums förderlich sei. Im vorherigen Abschnitt habe ich nachgewiesen, daß sich alle Hydroxyde und Oxyde beim Mitreißen ähnlich verhalten. Die Tatsachen sprechen dafür, daß die Kieselsäure und Siliziumdioxyd das Mitfallen des Radiums begünstigen. Zur näheren Untersuchung habe ich folgende Experimente vorgenommen.

1. Mitreißen des Radiums mit Siliziumdioxyd.

Zu einer Radiumbaryumlösung (100 ccm), deren Radium mit $BaSO_4$ mitgerissen, das Elektroskop in 3 Minuten 55 Sekunden entladet, wurden 0,3 g Siliziumdioxyd zugegeben, 30 Minuten gekocht und abfiltriert. (Siliziumdioxyd wurde durch Glühen der aus Wasserglas gefällten Kieselsäure hergestellt und gut pulverisiert.) Der Filterinhalt wurde mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und unter dem Elektroskop auf seine Aktivität untersucht.

Entladungszeit : 43 *Minuten.*

Das Elektroskop entladet sich infolge natürlicher Ionisation der Luft in 3 Stunden. Das beweist, daß die

[1] l. c.

Kieselsäure durch Auftreten des Radiums schwach aktiv geworden ist.

Zum Filtrat wurde noch 1 g SiO_2 zugegeben und wie oben behandelt.

Entladungsgeschwindigkeit : 36 *Minuten* 20 *Sek.*

Das durch eine erneute Zugabe von 1 g SiO_2 mitgerissene Radium entlud das Elektroskop in 55 Minuten. Daraus folgt, daß durch mehrmalige Wiederholung des Prozesses die Hauptmenge des Radiums aus seiner Lösung ausgefällt werden kann.

2. Mitreißen des Radiums mit gelatinöser Kieselsäure.

Die aus Wasserglas abgeschiedene gelatinöse Kieselsäure wurde zum Mitreißen des Radiums angewendet. Eine gewisse Menge dieser Kieselsäure (0,8 g SiO_2) wurde in demselben Quantum Radiumbaryumlösung wie oben während 30 Minuten gekocht und abfiltriert. Der Filterinhalt wurde wie vorher behandelt und untersucht.

Entladungsgeschwindigkeit : 25 *Minuten.*

Zum Filtrat wurde noch dieselbe Menge Kieselsäure zugegeben und wie oben behandelt.

Entladungsgeschwindigkeit nun : 37 *Minuten.*

Also kann wie bei Siliziumdioxyd durch mehrmalige Wiederholung des Prozesses die Hauptmenge des Radiums aus seiner Lösung ausgefällt werden.

Bemerkung. Während ich mit meiner Arbeit beschäftigt war, erschien eine Abhandlung von Ebler und Fellner [1], worin diese Autoren das Ausfällen des Ra-

[1] Chem. Ber. **44,** S. 2332, 1911; Z. S. f. an. Chem. **33,** S. 1, 1911.

diums mit Kieselsäure und das nachherige Abdampfen der letzten mit HF zur Reindarstellung des Radiums empfehlen.

3. Mitreißen des Radiums mit Kieselsäure während ihrer Trennung bei der Analyse der Mineralien.

Wie oben erwähnt ist, reißt die Kieselsäure das Radium mit. Weil bei der Analyse von Gesteinen in der Regel SiO_2 abzuscheiden ist, wollte ich untersuchen, ob die Kieselsäure auch hierbei das Radium mit sich reißt oder nicht. Zu derselben Menge Radiumbaryumlösung wie oben wurde etwas Soda zugegeben, zur Trockne abgedampft und ein gewisses Quantum Wasserglas hinzugefügt (0,6 g SiO_2). Aus der trocknen Masse wurde Kieselsäure nach Treadwell abgeschieden. Das Präparat wurde auf seine Aktivität unter dem Elektroskop untersucht.

Entladungszeit: 33 *Minuten.*

Wiederholte Versuche ergaben ähnliche Resultate. Also reißt die Kieselsäure auch durch ihre Trennung bei der oben genannten Methode das Radium mit.

Dagegen konnten verschiedene Forscher, die sich mit der Analyse von Gesteinen beschäftigten, wie Joly und Strutt [1], feststellen, daß die auf die übliche Weise abgeschiedene Kieselsäure radiumfrei war, obgleich die Gesteine, aus denen diese abgeschieden wurde, Radium enthielten. Auch im hiesigen Laboratorium kam man zu demselben Resultate.

Wahrscheinlich rührt dies davon her, daß die aus den Gesteinen hergestellten Lösungen arm an Radium

[1] Die Arbeiten finden sich im « Philosophial Magazine » und in den « Proceedings of the Royal, Soc. of London ».

waren. Bei meinem Versuch wird nur ein geringer Teil des in der Lösung befindlichen Radiums mitgerissen. Das aus dem oben erhaltenen Filtrat mit $BaSO_4$ mit gerissene Radium entlud das Elektroskop in

4 *Minuten* 12 *Sekunden,*

das aus der ursprünglichen Lösung in derselben Weise abgeschiedene Radium in

3 *Minuten* 55 *Sekunden.*

Wie der geringe Unterschied der beiden Zahlen zeigt, ist bei dem Ausfällen mit Kieselsäure die Hauptmenge des Radiums in der Lösung geblieben.

4. Mitreißen des Thoriums mit Kieselsäure während ihrer Trennung bei der Analyse der Mineralien.

Wie bei Radium wollte ich untersuchen, wie die Kieselsäure gegen Thorium sich verhält.

5 g Thoriumnitrat, dessen Thorium, mit Ammoniak ausgefällt, das Elektroskop in 30 *Sekunden* entlud, wurden mit einer gewissen Menge Wasserglas (0,7 g SiO_2) versetzt. Dann wurde wie oben bei Radium verfahren und der Filterinhalt untersucht.

Entladung in 40 *Minuten* 30 *Sekunden.*

Um die Natur des mitgerissenen aktiven Produktes zu bestimmen, habe ich die Veränderung der Aktivität meines Präparates im Laufe von 20 Tagen untersucht. Das Elektroskop zeigte folgende in Tab. XIII angegebenen Zahlen.

Nach 20 Tagen war die Aktivität ungefähr viermal so groß wie ursprünglich (vergl. die Verlängerung der Kurve III, Fig. 2). Dasselbe ist der Fall, wenn man

Thorium aus Thoriumlösung durch Ammoniak ausfällt. Dann ist Thorium von dem Thorium X getrennt, und wenn sich das letztere aus Thorium bildet, so entsteht nach ungefähr 30 Tagen ein Gleichgewicht. Die Aktivität des Niederschlages ist dann viermal größer als unmittelbar nach der Ausfällung.

TABELLE XIII.

Zeit der Entladung des Elektroskops und ihre reziproken Werte.

Zeit	Entlad. des Elektr.	Reziproker Wert	Zeit	Entlad. des Elektr.	Reziproker Wert
0 Tage	40 Min. 30 Sek.	0,0247	6 Tage	18 Min. 20 Sek.	0,0546
1/4 »	42 » 0 »	0,0238	8 »	17 » 15 »	0,0576
1 »	32 » 30 »	0 0308	12 »	14 » 55 »	0,0666
3 »	22 » 15 »	0,0449	19 »	14 » 0 »	0,0714
5 »	19 » 55 »	0,0502	20 »	14 » 5 »	0,0714

Die reziproken Werte der Zeiten, in denen sich das Elektroskop durch die Aktivität des Präparates entladet, gibt folgende Kurve (Fig. 4). Diese Kurve ist

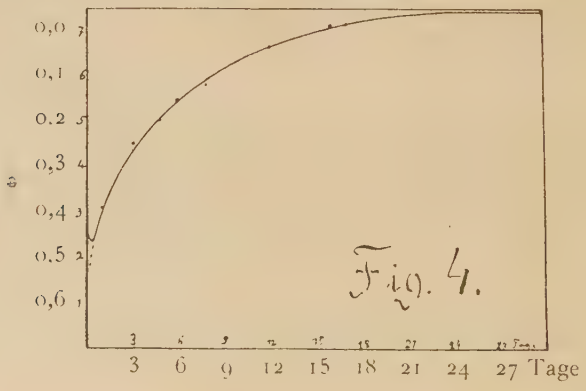

Fig. 4.

der des Thoriums gleich. [1] Sie zeigt, daß nach ungefähr 4 Tagen (Halbwertsperiode des Thorium X ist 3,71 d [2]) das Präparat die Hälfte der nach 30 Tagen (nach Verlängerung der Kurve, Fig. 4) sich bildenden Aktivität angenommen hat. Diese Tatsache spricht dafür, daß die sich bildende Substanz Thorium X ist. Aus dem oben Gesagten kann man schließen, daß die mit der Kieselsäure mitgerissene Substanz Thorium ist.

Weil alles in der Lösung befindliche Thorium das Elektroskop durch seine Strahlung in 0,5 Minuten entladet und das im Präparat mitgerissene erst in 40,5 Minuten, so folgt, daß in dem letzteren die Kieselsäure nur einen sehr geringen Teil des in der Lösung ursprünglich befindlichen Thoriums mitgerissen hat. Bei der Analyse der thoriumhaltigen Mineralien kann die so geringe Quantität des mit Kieselsäure abgeschiedenen Thoriums unbemerkt bleiben.

[1] Curie, Traité de la Radioactivité, Tome II, Fig. 172, 1910.

[2] Kolowrat, le Radium, **7**, p. 1, 1910.

Schluss.

Theorie des Mitreißens.

Die nächstliegende Erklärung des Mitreißens der radioaktiven Stoffe mit inaktiven Niederschlägen war, daß die erwähnten Elemente mit verwandten inaktiven Elementen in dem Sinne niederfallen, daß von beiden Stoffen jeder für sich zunächst ein unlösliches Produkt mit ein und demselben Ion bildet und dann die große Menge des inaktiven Niederschlages gewissermaßen den Träger der kleinen Quantität des aktiven Niederschlages abgibt.

Ritzel[1] bewies für die Aufnahme des UX durch Kohle die Adsorption neben Absorption.

Szillard[2] gibt eine neue Ansicht über die Mitreißerscheinungen. Der Autor weist die Unhaltbarkeit der älteren Ansichten nach.

Die ein und dasselbe aktive Element mitreißenden Stoffe sind so verschiedenartig, daß von ihrer Verwandtschaft keine Rede sein kann. Dabei bilden einige der aktiven Elemente keinen Niederschlag, weder mit dem Kation noch mit dem Anion der Stoffe, trotzdem werden sie durch den Niederschlag, welcher aus diesen zwei Ionen besteht, mitgerissen. Z. B. gibt UX keinen

[1] Z. S. f. an. Chem. **67**, S. 724, 1909.
[2] Le Radium, **7**, S. 366, 1910.

Niederschlag weder mit Ba-Ion noch mit SO_4-Ion, aber es wird mit $BaSO_4$ mitgerissen.

Die Tatsache, daß ein und dasselbe aktive Element durch heteromorphe Körper mitgerissen werden kann, widerspricht auch der Erklärung dieser Eigenschaft durch isomorphe Beimischung der aktiven Stoffe mit den inaktiven Körpern.

Das Mitreißen der aktiven Stoffe in verdünnten Lösungen widerspricht der Annahme, daß diese Stoffe durch Aussalzung mittels fremder unlöslicher Körper abgeschieden werden können, denn ein Elektrolyt, der Lösung des anderen beigemischt, kann, wenn der letzte sich in sehr großer Verdünnung in einer Lösung befindet, eine Phasenveränderung des gelösten Elektrolyten nicht hervorrufen.

Die Tatsache, daß alle bekannten mitreißenden Stoffe fast gleich gut mitreißen, gleichgültig, ob deren Niederschlag innerhalb der aktiven Lösung gefällt oder außerhalb derselben gebildet, der Lösung hinzugefügt und darin gemischt wurde, zeigt, daß die Teilchen des schon gebildeten Niederschlags eine mitreißende Wirkung haben.

Solche Teilchen besitzen, wie Perrin zeigte, eine gewisse elektrische Ladung ebenso wie die Kolloide. Diese geladenen Teilchen repräsentieren im Innern der Flüssigkeit Ionen, welche Szillard Ionen von Perrin oder » Ions solides » nennt. Anderseits repräsentieren nach der Annahme von Szillard die Moleküle der mitgerissenen radioaktiven Stoffe ebensolche Ionen, aber mit entgegengesetzter Ladung.

Die Abscheidung der radioaktiven Stoffe geht nach der Meinung des genannten Forschers in folgender Weise vor sich. Zunächst bildet sich von einem inaktiven Stoff ein Niederschlag, dessen Teilchen sich sofort laden,

allmählich aber sich wieder durch die in der Lösung vorhandenen Teilchen mit entgegengesetzter Ladung zu neutralisieren suchen. Zwischen letzteren befinden sich auch die Teilchen der radioaktiven Substanzen. Diese entladen sich und setzen sich auf dem Niederschlag der inaktiven Stoffe ab.

Weiter zeigt der Autor, daß die schwache elektrische Ladung und Unlöslichkeit eine charakteristische Eigenschaft der gut mitreißenden Körper ist. Das Mitreißen kann in der Regel in saurer, alkalischer oder neutraler Lösung stattfinden, und die Verdünnung der Lösung begünstigt das Mitreißen.

Meine Experimente widersprechen dieser Theorie nicht. Ich habe keinen Niederschlag erzeugt, welcher absolut inaktiv war: Hydroxyde, Oxyde, Sulfate und Sulfide, ob sie nun in der Uranlösung gefällt oder getrennt dargestellt der Lösung beigemischt worden sind, reißen das UX mit. Dieses Resultat stimmt mit der bekannten Tatsache überein, daß die gelösten aktiven Stoffe die Wände des Gefäßes, in welchem sie sich befinden, auch aktiv machen, d. h. sie fallen an den Wänden des Gefäßes aus.

Nun reißen die Körper quantitativ sehr verschieden mit. Z. B. alle Hydroxyde und Oxyde reißen UX sehr gut mit, ausgenommen die leicht löslichen. Sulfate reißen es gut mit, und mit steigender Löslichkeit nimmt ihr Mitreißvermögen wieder ab.

Die Unlöslichkeit ist nun aber nicht die einzige Bedingung für das gute Mitreißen der Stoffe. Hydroxyde und Oxyde reißen das UX gut mit, das Radium und Thorium schlechter. Sulfate reißen das Radium besser mit als das UX. Radium B und C können sogar dadurch getrennt werden, daß das eine nur mit $BaSO_4$, und das andere mit $Cu(OH)_2$ bezw. CuO aus der Lösung

entfernt werden kann. Sulfide reißen das UX ganz wenig mit, sind aber für Polonium gut mitreißende Stoffe.

Also die jeweiligen Eigenschaften der mitzureißenden Stoffe spielen hier die Hauptrolle.

Am Schlusse seiner Arbeit meint Szillard, daß die Reaktionen des Mitreißens der radioaktiven Stoffe in der analytischen Chemie der aktiven Elemente ebenso gut werden dienen können, wie die gewöhnlichen analytischen Erscheinungen für die inaktiven Elemente. In diesem Sinne habe ich einige Erscheinungen auf diesem Gebiete studiert, um anderen ein Material für diesen Zweck zu geben. Die Kenntnis solcher Reaktionen ist z. B. auch dort wichtig, wo es sich, wie bei der Analyse radioaktiver Gesteine, darum handelt, aus der gemessenen Strahlung der einzelnen Niederschläge auf die Menge der vorhandenen radioaktiven Stoffe zu schließen. Unter demselben Gesichtspunkt wurde auch das Verhalten der Kieselsäure gegenüber Radium und Thorium untersucht.

Lebenslauf.

Ich, Jan Stephan Wojtaszewski, bin im Jahre 1886 (26. Dezember) in Gostynin (Russ. Polen) geboren. Bis zu meinem zehnten Lebensjahre bin ich zu Hause privatim unterrichtet worden. Vom Jahre 1896 bis 1905 besuchte ich das Staatsgymnasium zu Plock. Im Jahre 1906 wurde ich auf das Staszyc-Gymnasium zu Lublin aufgenommen, wo ich nach Absolvierung der 8 Klassen im Jahre 1908 das Reifezeugnis erhielt. In demselben Jahre wurde ich auf der Universität zu Freiburg (Schweiz) immatrikuliert, wo ich im Sommersemester 1912 das Licentiatsdiplom d. mat. nat. Wiss. erwarb.

Während meiner Studienzeit habe ich die Vorlesungen folgender Professoren gehört: Baumhauer, Bistrzycki, Brunhes, v. Estreicher, Daniels, de Girard, Gockel, Kathariner, v. Kowalski, und Ursprung.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulusdruckerei.